



日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1994年 9月 1日

出願番号  
Application Number:

平成 6年特許願第234387号

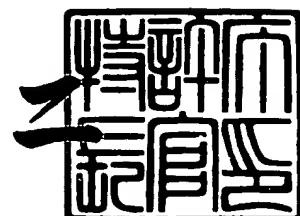
出願人  
Applicant(s):

日本電装株式会社

1995年 8月 11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

清川信



出証番号 出証特平07-3046163

【書類名】 特許願  
【整理番号】 N-41790  
【提出日】 平成 6年 9月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G01N 27/46  
【発明の名称】 酸素濃度検出器  
【請求項の数】 4  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
【氏名】 田中 章夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
【氏名】 三輪 直人  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
【氏名】 斎藤 利孝  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
【氏名】 佐野 博美  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004260  
【氏名又は名称】 日本電装株式会社  
【代表者】 石丸 典生  
【代理人】  
【識別番号】 100079142  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 祥泰  
【手数料の表示】  
【納付方法】 予納

特平 6-234387

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素濃度検出器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ電極を設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の一方又は双方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、

かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は、放射率が0.3以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が0.6以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項 2】 請求項 1において、上記高輻射能を有する材料は、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化銅、酸化コバルト、酸化クロム、酸化イットリウム、コーデュライトの1種又は2種以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2において、上記センサ素子の内側面に設ける高放射率層は、上記高輻射能を有する材料の粒子と白金等の電極材料とを混合したペーストを上記内側面に形成してなり、該内側面の電極中に一体的に設けてあることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記高放射率層を設ける表面の表面粗度は  $1 \mu m$  以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、限界電流式酸素濃度検出器など、ヒータを内蔵する酸素濃度検出器に関する。

【0002】

【従来技術】

例えば、限界電流式酸素濃度検出器（後述の図3及び図4参照）においては、

コップ形のセンサ素子の内側面にヒータが内蔵されている（特開昭57-178152号公報）。このヒータは、センサ素子における固体電解質の温度を高めて、センサ素子のセンサ特性を高めるために設けられている。

#### 【0003】

上記ヒータは、図8に示すごとく、アルミナ等のセラミック棒31の表面に、白金、タンクスチン等の発熱体32を設け、その外周を、アルミナのシート23により被覆したものである。この発熱体32は、上記シート23に予め印刷されており、これをシートと共にセラミック棒31の表面に巻きつけることにより形成してある。なお、符号34はリード線である。また、上記電極としては、白金系貴金属の多孔質膜が用いられている。

#### 【0004】

##### 【解決しようとする課題】

しかしながら、従来の酸素濃度検出器においては、エンジン排ガス等の被測定ガスが低温の場合には、そのセンサ特性が十分に發揮されず不安定な出力しか得られない場合がある。

#### 【0005】

即ち、従来の酸素濃度検出器は、ヒータから放射される熱を受けるセンサ素子の内側面に、白金属の電極を設けており、この電極は導電性材料である。そして、これらの導電性材料は、一般に熱の放射率が小さく（放射率0.2以下）、ヒータから放射される熱線（特定の波長の電磁波）を殆ど反射してしまい、非常に熱効率の悪い構造となっている。

#### 【0006】

そこで、上記被測定ガスが低温の場合には、センサ素子の固体電解質の温度を高くするため、上記ヒータの加熱温度を一層高くする必要がある。しかし、ヒータの加熱温度を高くすると、その温度上昇に伴って発熱体の断線寿命、即ち耐久性が著しく低下してしまう。

#### 【0007】

そのため、ヒータの温度を任意に高温にすることができない。

それ故、例えば、エンジンのアイドリング時等において、排ガス温度が低い時

には、センサ素子の固体電解質の加熱が不十分となり、限界電流値が不安定となるなど、酸素濃度検出器のセンサ特性が不安定となる。

## 【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑み、ヒータの耐久性向上を図ることができると共に、低温時にも安定したセンサ特性を發揮することができる、酸素濃度検出器を提供しようとするものである。

## 【0009】

## 【課題の解決手段】

本発明は、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ電極を設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の一方又は双方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、

かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は、放射率が0.3以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が0.6以上であることを特徴とする酸素濃度検出器にある。

## 【0010】

本発明において最も注目すべきことは、センサ素子の内側面及びヒータの表面の一方又は双方に上記高放射率層を設けたこと、及び上記高放射率層は、センサ素子の内側面の高放射率層においては放射率が0.3以上であり、一方ヒータの表面の高放射率層においては放射率が0.6以上であることである。

## 【0011】

上記高放射率層は、高輻射能を有する材料により形成する。かかる材料としては、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化銅、酸化コバルト、酸化クロム、酸化イットリウム、ヨウジエライトの1種又は2種以上を用いる。そして、これら材料中より、上記放射率が得られるものを適宜選択する。

## 【0012】

この中、特に、酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )、酸化ニッケ

ル (NiO), 酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ), 酸化コバルト (CoO), 酸化クロム ( $Cr_2O_3$ ), 酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ), コージエライトは, 500~1200°Cにおける放射率が0.5以上と高いので, 優れた高輻射能材料である。

## 【0013】

更に, 上記材料の中, 酸化鉄, 酸化ニッケル, 酸化マンガン, 酸化コバルト等の金属酸化物はジルコニア等の固体電解質に比較して熱膨張係数が大きいので, 両者間の密着性向上のために, アルミナ, ジルコニア等のセラミック粉末と混合使用することが好ましい。

この場合, 上記金属酸化物は, 上記セラミック粉末との混合物中に, 10~30%含有していることが好ましい。

## 【0014】

また, 上記高放射率層は, これをセンサ素子に設けた場合, 大気を電極へ導入するために多孔質であり, その気孔率は10%以上とすることが好ましい。更に好ましくは50%以上である。

## 【0015】

また, 上記センサ素子の内側面に設ける高放射率層は, 上記高輻射能を有する材料の粒子と白金等の電極材料とを混合したペーストを上記内側面に形成してなり, 該内側面の電極中に一体的に設けてあるという構成を探ることもできる。この場合には, 電極と高放射率層とを同時に形成することができ, 製造容易である。上記電極材料としては, 白金, パラジウム, 金等がある。

## 【0016】

また, 上記センサ素子の内側面, ヒータの表面いずれの場合にも, 高放射率層を設ける表面の粗度は $1\mu m$ 以上であることが好ましい。 $1\mu m$ 未満では, 高放射率層の放射率が低くなるおそれがある。また, 特に好ましくは $5\sim 20\mu m$ である。

上記高放射率層の厚みは $5\mu m$ 以上とすることが好ましい。 $5\mu m$ 未満では, その効果が低いおそれがある。また, 更に好ましくは $10\sim 20\mu m$ である。 $20\mu m$ を越えると膜付着力の低下に伴う剥離の問題がある。

また、上記高放射率層は、上記内側面又はヒータ表面に設けるが、必ずしもこれらの全面に設ける必要はなく、例えばヒータ発熱部の近傍に部分的に設けることもできる。

## 【0017】

また、上記酸素濃度検出器の製造方法としては、例えば次のものがある。

即ち、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ電極を設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有し、上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の少なくとも一方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は放射率が0.3以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が0.6以上である酸素濃度検出器を製造するに当たり、上記高放射率層を形成する上記内側面又はヒータ表面は、表面粗度が $1 \mu m$ 以上であり、かつ上記高放射率層は上記放射率を有する材料を、上記内側面又はヒータ表面の少なくとも一方に塗布し、次いで焼付ける方法がある。

## 【0018】

上記製造方法において、表面粗度が $1 \mu m$ 未満の場合には、上記のごとく、高放射率層の放射率が低くなるおそれがある。また、上記高輻射能材料を塗布するに当たっては、この材料のスラリー中に上記センサ素子、ヒータを浸漬して、そのヒータに上記材料を付着させる。上記の焼付けは、上記材料を塗布したセンサ素子、ヒータを $500 \sim 1000^\circ C$ において、加熱、焼付けすることにより行う。

## 【0019】

また、上記製造方法によれば、上記のごとき優れた酸素濃度検出器を製造することができる。

本発明は、限界電流式酸素濃度検出器（実施例1）、起電力式酸素濃度検出器（実施例4）などセンサ素子とヒータとを有する各種の酸素濃度検出器に適用することができる。

## 【0020】

## 【作用及び効果】

本発明の酸素濃度検出器においては、センサ素子の内側面、ヒータの表面の一方又は双方に、上記高放射率層を設けてある。この高放射率層は、高輻射能を有する材料により形成してある。

高放射率層をセンサ素子内側面に設けた場合には、ヒータから放射される熱を効率良く吸収し、固体電解質を十分に加熱することができる。

#### 【0021】

また、高放射率層をヒータ表面に形成した場合も、ヒータの熱を効率良く吸収し、これをセンサ素子の内側面に効率良く放射する。また、高放射率層を上記内側面及びヒータ表面の両方に設けた場合には、上記の相乗効果が得られる。

#### 【0022】

それ故、本発明によれば、ヒータの熱を効率良くセンサ素子に伝え、センサ素子を効率良く加熱することができる。そのため、被測定ガスが低温の場合にも、ヒータの発熱体の温度を極端に高くする必要がない。それ故、ヒータの耐久性を向上させることができる。

#### 【0023】

また、センサ素子を効率良く加熱できるため、エンジン排ガス等の被測定ガスが低温の場合にも、センサ素子の温度を高くすることができ、安定したセンサ特性を發揮させることができる。

#### 【0024】

したがって、本発明によれば、ヒータの耐久性向上を図ることができると共に、低温時にも安定したセンサ特性を發揮する酸素濃度検出器を提供することができる。

#### 【0025】

#### 【実施例】

##### 実施例 1

本発明の実施例にかかる酸素濃度検出器、その製造方法及び酸素濃度検出器の評価につき、図1～図4を用いて説明する。

まず、図1、図2、図4に示すごとく、本例の酸素濃度検出器は、固体電解質20よりなると共に外側面220と内側面230とに、それぞれ電極22、23

を設けてなるセンサ素子2と、該センサ素子の内側面230に隣接配置したヒータ3とを有する。

#### 【0026】

上記センサ素子2の内側面230には、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層1を設けている。

本例の酸素濃度検出器4(図4)は、後述するごとく、エンジンの排ガス測定に用いる限界電流式酸素濃度検出器である。

#### 【0027】

図1、図2に示すごとく、上記センサ素子2は、ジルコニア製の固体電解質20よりなるカップ形状を有し、その内側面230にはその表面に大気と接触する電極23を有し、一方、外側面220には、その一部分に筒状の、被測定ガスとしてのエンジン排ガスに接触する電極22を有する。これら電極23、22は、例えば化学メッキにより白金層を形成したものである。

#### 【0028】

上記内側面230の表面には、上記電極23を覆うように、本発明にかかる高放射率層1が形成してある。

また、固体電解質20の外側の表面には、上記電極22も覆うように、ガス拡散層26が、更にその外側の表面にはポーラスなトラップ層27が設けてある。上記ガス拡散層26は、プラズマ溶射されたアルミナ・マグネシアの多孔質層である。トラップ層27は、排ガス中のリン(P)、鉛(Pb)等の被毒物をトラップしてセンサ素子を保護するためのもので、アルミナよりなる。

#### 【0029】

一方、ヒータ3は、図1、図2、前記図8に示すごとく、アルミナ等のセラミック棒31の表面に、白金、タンクステン等の発熱体32を設け、その外周を、アルミナのシート23により被覆したものである。この発熱体32は、上記シート23に予め印刷されており、これをシートと共にセラミック棒31の表面に巻きつけることにより形成してある。なお、符号34はリード線である。

#### 【0030】

上記多孔質の高放射率層1の形成に当たっては、後述する高輻射能材料の粉末

を水中に分散させたスラリーを準備し、これをセンサ素子2の内側面230内に塗布し、乾燥後約1000°Cでセンサ素子を加熱することにより、焼付け形成した。上記の塗布に当たっては、センサ素子のカップ状内側面230内に上記スラリーを投入し、その後余分のスラリーを排出することにより行った。

上記内側面230の表面粗度は約10μmであった。

上記高放射率層1の気孔率は、センサ素子の内側面の大気の拡散性を考慮して本例では50%である。

#### 【0031】

次に、上記センサ素子2、ヒータ3を装着した酸素濃度検出器4につき、図4を用いて説明する。

即ち、上記酸素濃度検出器4は、上記のごとく、センサ素子2内にヒータ3を挿入してなると共に、これらはハウジング46及び窓付きケース461によりカバーされている。上記両電極22及び23はリード線41、42を介して、またヒータ3はリード線45を介して、センサ素子上方のコネクタ48に接続されている。このように構成した酸素濃度検出器4は、ハウジング46に取付けたフランジ47により、エンジンの排気パイプに固定される。

#### 【0032】

また、この酸素濃度検出器4は、限界電流式で、上記電極22、23の間に電圧を印加することにより、固体電解質内に酸素イオンを拡散させ、この拡散する酸素イオン濃度に対する限界電流値を求める方式のものである。図3には、この酸素濃度検出器を用いて、エンジン排ガスを測定した場合における、エンジン空燃比(A/F=空気量/燃料量)と限界電流値の関係を示した。

#### 【0033】

#### 実施例2

次に、上記実施例1に示した、酸素濃度検出器につき、センサ素子の内側面にのみ高放射率層を形成した場合(表1)につき、評価を行った。

上記センサ素子の内側面に形成した高放射率層の面積は、内側面の面積に対して60%であり、高放射率層の厚みは約20μmであった。上記の高放射率層の種類、500~1200°Cにおける放射率は表1に示した。

## 【0034】

酸素濃度検出器の評価は、ヒータの温度を1050°Cと一定としたとき、センサ素子の固体電解質の温度がどこまで上昇するかにつき行った。具体的には、ヒータの投入電力28W印加の条件で行った。

また、上記酸素濃度検出器をエンジン排気ガス中に置き、エンジンアイドリング時におけるセンサ特性を測定した。そして、アイドリング時におけるセンサ素子の内部抵抗を、 $20\Omega$ 以下、 $20\sim40\Omega$ 、 $40\Omega$ 以上の三段階で評価した。

これらの結果を表1に示す。

## 【0035】

また、比較例として、高放射率層を設けることなく、従来と同様に電極がPtメッキ、Auメッキのままの例（No. C1, C2）についても同様の測定を行った。

これらについても、同様に評価し、表1に示した。

## 【0036】

表1より知られるごとく、本発明にかかる酸素濃度検出器（No. 1~4）は、センサ素子の内側面に高放射率層を形成しているため、固体電解質は高い温度を示し、優れたセンサ特性を示している。これらは、上記高放射率層が0.3以上という放射率を有するためである。一方、比較例C1, C2では、固体電解質の温度が低くセンサ特性も悪い。これは比較例C1のPtメッキ、同C2のAuメッキは放射率が0.1, 0.03と低いためである。

## 【0037】

【表1】

表1 (センサ素子の内側面に高放射率層)

	試料 No.	高放射率層	放射率	固体電解質温度	センサ特性
本発明	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.3	680 °C	○
	2	ZrO <sub>2</sub> 膜	0.4	690 °C	○
	3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.7	695 °C	○
	4	NiO 膜	0.9	700 °C	○
比較例	C 1	なし (Pt)	0.1	650 °C	△
	C 2	なし (Au)	0.03	640 °C	×

センサ特性の判定基準；アイドリング時の素子内部抵抗

○ 20Ω以下      △ 20~40Ω      × 40Ω以上

## 【0038】

## 実施例3

本例の酸素濃度検出器は、図5、図6に示すごとく、高放射率層をヒータの表面に形成した例である。

本例の酸素濃度検出器は、ヒータ3において、その発熱体32の表面にアルミニナシート33を被覆し、更にその表面に本発明にかかる高放射率層1を形成したものである。センサ素子2側には、高放射率層を形成していない。その他は、実施例1と同様である。

## 【0039】

本例の場合には、表2に示すごとく、3種類の高放射率層（No. 5~7）を用いた。高放射率層1の形成は、図5、6に示すごとく、ヒータの発熱体32を覆うアルミニナシート33の表面に形成した。その厚みは20 μmであった。また、高放射率層1の形成は、高輻射能の材料（表2のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はNiO）のスラリー中にヒータを浸漬し、乾燥し、焼付けることにより行った。

また、比較例として、高放射率層1は設けず、従来と同様に、ヒータの表面にアルミナシート32を被覆したままの場合を示した。

## 【0040】

本例の酸素濃度検出器について、実施例2と同様の評価を行ない、その結果を表2に示した。

表2より、本発明の酸素濃度検出器（No. 5～7）は、ヒータに高放射率層を形成した場合にも、高い固体電解質温度を示し、優れたセンサ特性を示すことが分かる。一方、比較例C3においては、ヒータ3の最外表面にアルミナシートを有するが、その放射率は低いため、固体電解質の温度が低い。

## 【0041】

上記より知られるごとく、本発明によれば、ヒータの耐久性向上を図ることができ、また安定したセンサ特性を發揮する酸素濃度検出器を得ることができるこことが分かる。

## 【0042】

【表2】

表2 (ヒータの表面に高放射率層)

	試料 No.	高放射率層	放射率	固体電解質温度	センサ特性
本発明	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.6	670 °C	○
	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.7	675 °C	○
	7	NiO 膜	0.9	680 °C	○
比較例	C3	なし (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> シート)	0.3	650 °C	△

センサ特性の判定基準：表1と同じ

## 【0043】

## 実施例4

上記実施例1～3は、限界電流式の酸素濃度検出器につき例示したが、本発明は、起電流式の酸素濃度検出器にも適用することができる。

この方式の酸素濃度検出器は、図7に示すごとく、起電力がある空燃比において急激に変化する特性を有するものである。

## 【0044】

## 実施例5

また、前記実施例で示した酸素濃度検出器において、大気側（センサ素子の内側面）の電極を白金などのペーストで形成するとき、アルミナ、酸化ジルコニアム、酸化鉄、酸化ニッケル等の高輻射能の耐熱性金属酸化物を、白金等の電極材料と混合してペースト電極とし、電極自体の放射率を0.3以上とする。

このように、電極と高放射率層とを一体的にすることによっても、実施例1と同様の効果を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

実施例1の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

## 【図2】

実施例1の酸素濃度検出器における、センサ素子とヒータとの対面部分の拡大説明図。

## 【図3】

実施例1に示した限界電流式酸素濃度検出器の出力特性を示す線図。

## 【図4】

実施例1の酸素濃度検出器における、全体説明図。

## 【図5】

実施例3の酸素濃度検出器における、センサ素子とヒータとの対面部分の拡大説明図。

## 【図6】

実施例3の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

## 【図7】

実施例4における起電力式酸素濃度検出器の出力特性を示す線図。

## 【図8】

従来例における、シート巻き付け途中のヒータの斜視図。

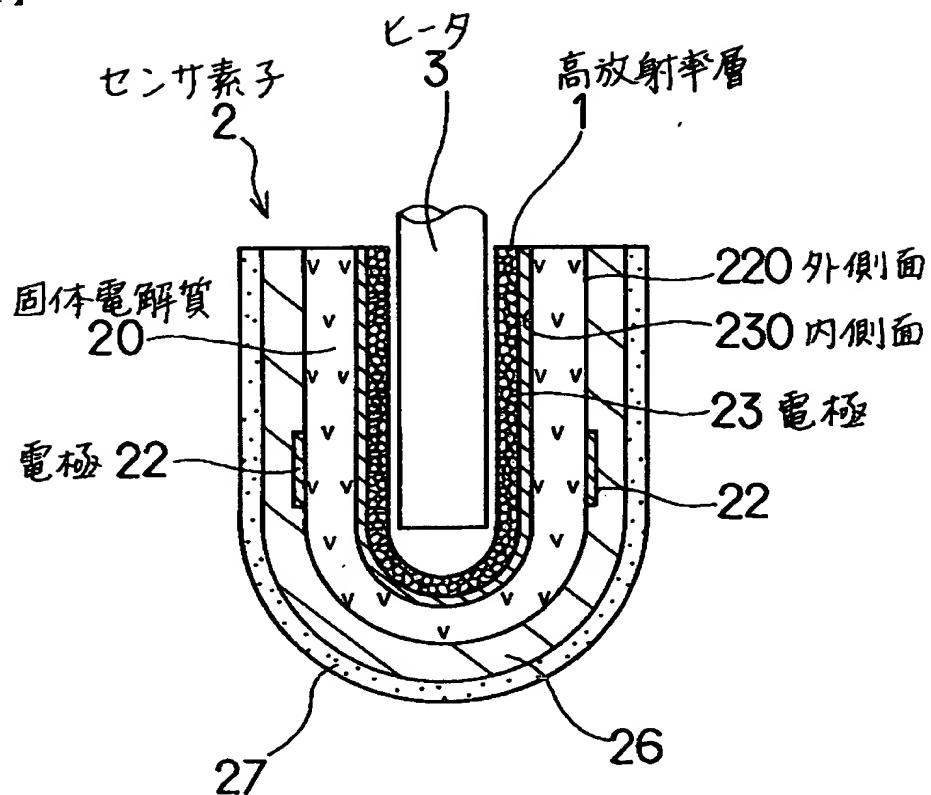
【符号の説明】

- 1 . . . 高放射率層,
- 2 . . . センサ素子,
- 20 . . . 固体電解質,
- 22, 23 . . . 電極,
- 220 . . . 外側面,
- 230 . . . 内側面,
- 3 . . . ヒータ,
- 32 . . . 発熱体,

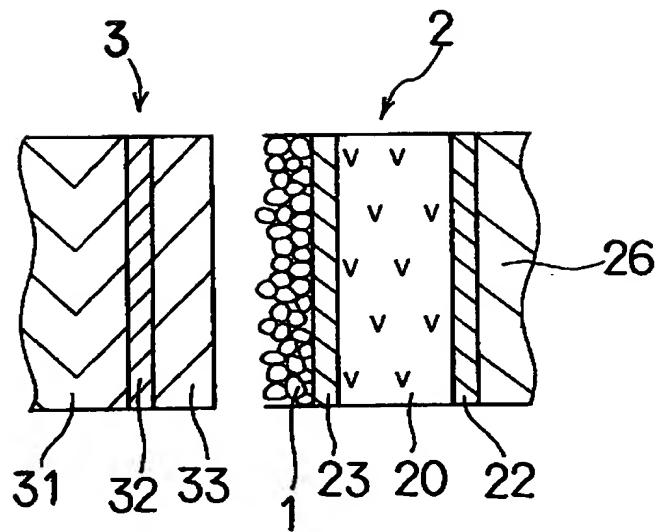
【書類名】

図面

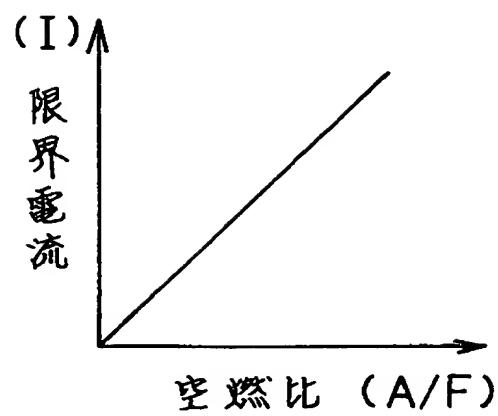
【図1】



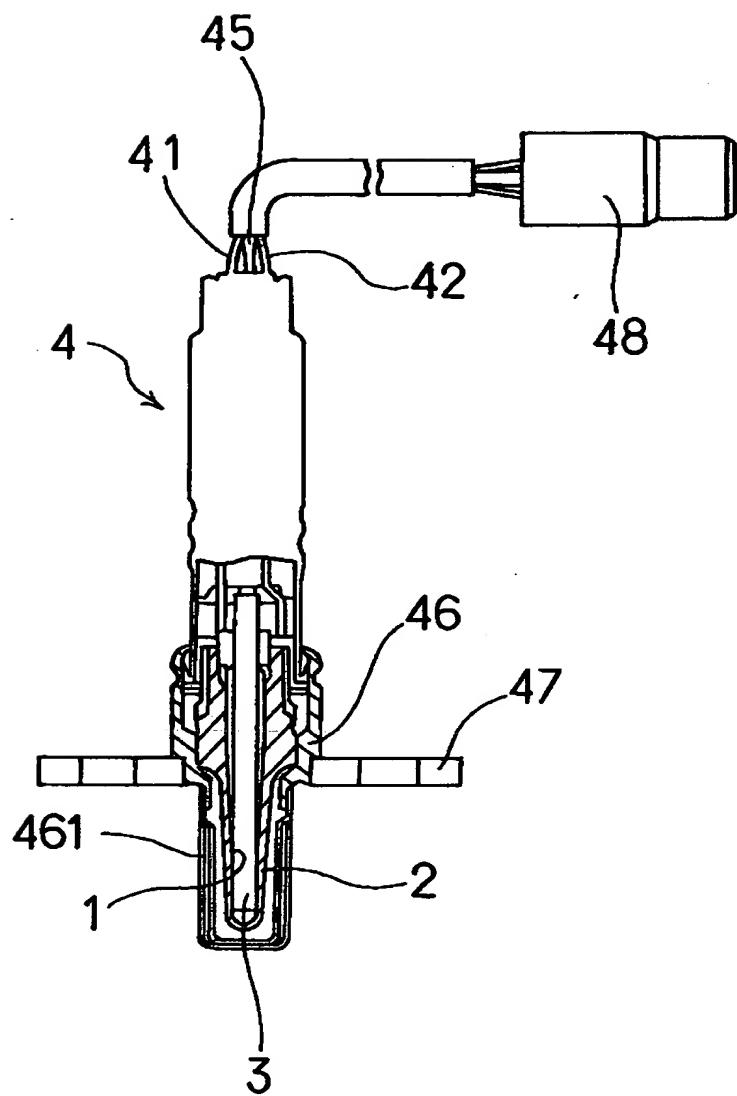
【図2】



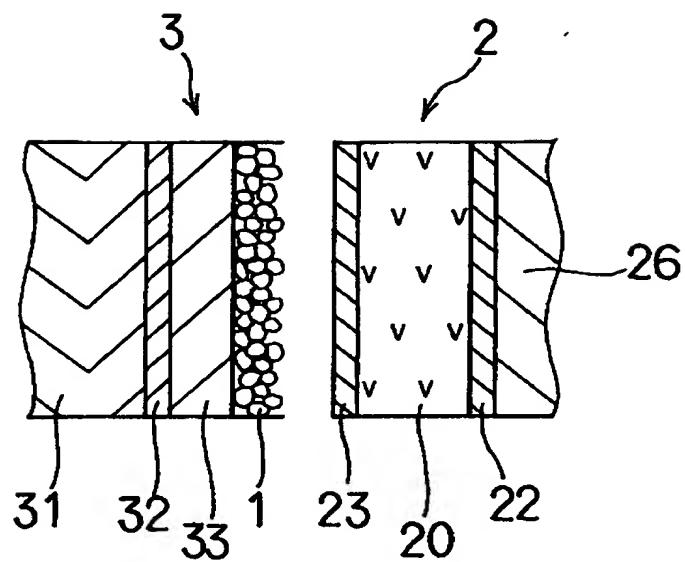
【図3】



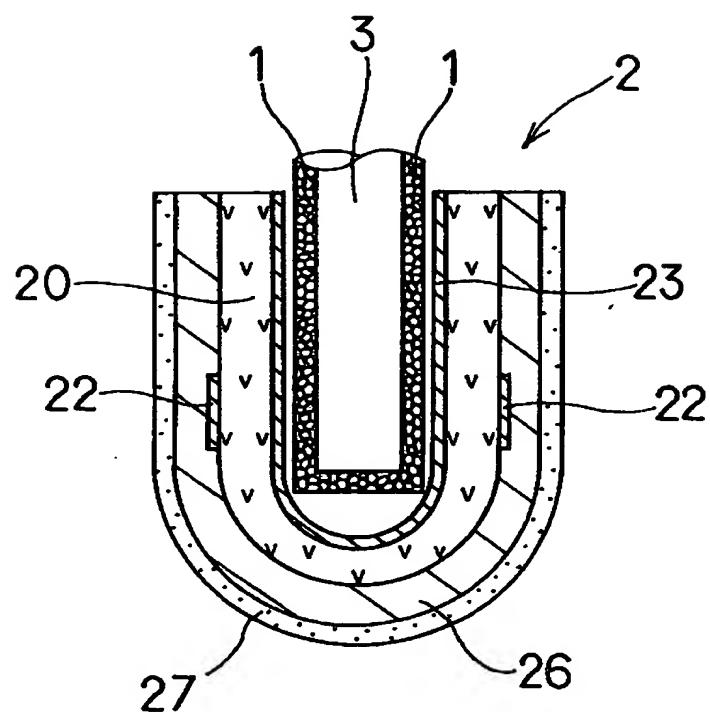
【図4】



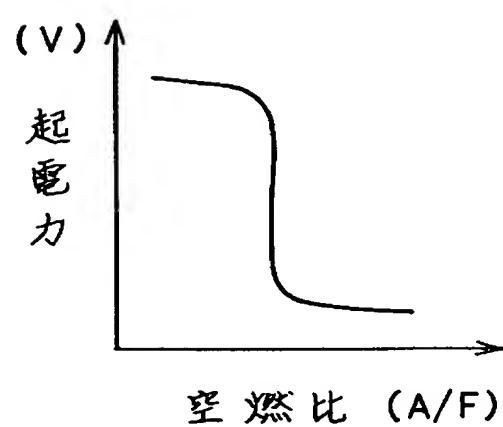
【図5】



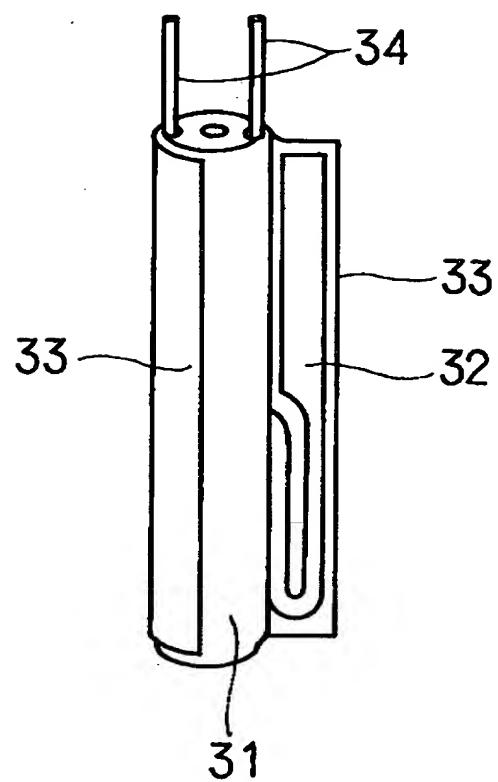
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 ヒータの耐久性向上を図ることができると共に低温時にも安定したセンサ特性を発揮する酸素濃度検出器を提供すること。

【構成】 固体電解質20よりなると共に外側面220と内側面230にそれぞれ薄膜電極22、23を設けてなるセンサ素子2と、該センサ素子2の内側面230に隣接配置したヒータ3とを有する酸素濃度検出器において、上記センサ素子2の内側面230及び上記ヒータ3の表面の少なくとも一方に、高輻射能を有する材料により形成した多孔質の熱輻射膜1を設けたこと。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

【氏名又は名称】 日本電装株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079142

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル 高橋特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
氏 名 日本電装株式会社